

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-281730

(43)Date of publication of application : 10.10.2000

(51)Int.Cl. C08F255/00
B32B 27/28
C08J 5/00

(21)Application number : 11-089412

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 30.03.1999

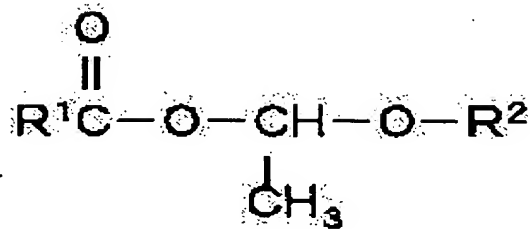
(72)Inventor : YAMADA TSUNEHISA
TAKASHIMIZU ATSUSHI
SUGIURA MOTOYUKI

(54) THERMOPLASTIC RESIN AND ITS MOLDING FORM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin and its molding form having good adsorbability and dispersibility with a metal or a polar resin maintaining good mechanical property of an olefinic (co)polymer.

SOLUTION: A multiphase structure type thermoplastic resin is a graft copolymer composed of 30-99 wt.% of an olefinic (co)polymer segment and 1-70 wt.% of a vinyl (co)polymer segment having a repeat unit structure formed from a monomer having a hemiacetal ester structure represented by the formula (wherein R¹ is CH₂=CH or CH₂=C(CH₃) and R² is a 1-8C alkyl group or a cyclohexyl group) and a repeated unit structure having a carboxylic acid group obtained by its thermolysis, and the one segment of them is dispersed to the other segment in 0.001-10 μm of the particle size. A molding is formed by mold processing of that.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-281730

(P 2000-281730A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	テ-マ-ト (参考)
C 0 8 F 255/00		C 0 8 F 255/00	4F071
B 3 2 B 27/28		B 3 2 B 27/28	4F100
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00 C E R	4J026

審査請求 未請求 請求項の数 4

OL

(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-89412

(22) 出願日 平成11年3月30日 (1999. 3. 30)

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 山田 倫久

愛知県東海市加木屋町東大堀18番地2

(72) 発明者 清水 敦

愛知県知多郡武豊町字西門8番地

(72) 発明者 杉浦 基之

愛知県安城市箕輪町正福田102番地

(74) 代理人 100096840

弁理士 後呂 和男 (外3名)

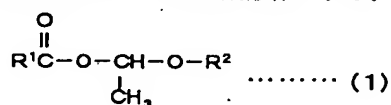
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂及びその成形体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 オレフィン系 (共) 重合体の良好な機械的物性を維持しつつ、金属又は極性樹脂との良好な接着性、分散性を有する熱可塑性樹脂及びその成形体。

【解決手段】 オレフィン系 (共) 重合体セグメント 30～99重量%と、下式 (1) で例示されるヘミアセタールエステル構造を持つ単量体から形成された繰り返し単位構造とそれが熱分解したカルボン酸基を有する繰り返し単位構造とを有するビニル系 (共) 重合体セグメント 1～70重量%とからなるグラフト共重合体であって、一方のセグメントが他方のセグメントに粒径 0.001～10 μm で分散してなる多相構造型の熱可塑性樹脂、それを成形加工してなる成形体とする。

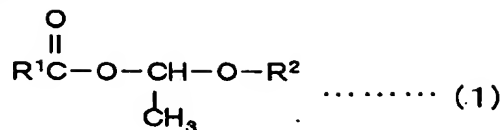


(R¹はCH₂=CH又はCH₂=C(CH₃)を、R²はC₁～8アルキル基、又はシクロヘキシル基。)

【特許請求の範囲】

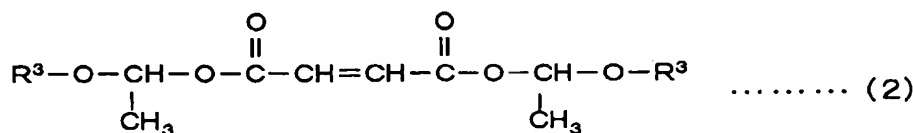
【請求項 1】 オレフィン系（共）重合体セグメント 30
0～99重量%と、下記一般式（1）又は（2）又は
（3）で表されるヘミアセタールエステル構造を持つ単
量体から形成された繰り返し単位構造とそれが熱分解し
たカルボン酸基を有する繰り返し単位構造とを有するビ
ニル系（共）重合体セグメント 1～70重量%とからな
るグラフト共重合体を主成分とし、前記 2つのセグメン
トのうち、一方のセグメントが他方のセグメントに粒径
0.001～10 μmで分散してなる多相構造型の熱可 10
塑性樹脂。

【化 1】



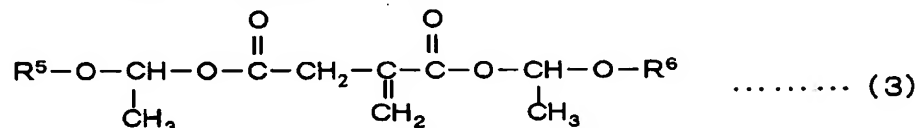
（式中、R¹はCH₂=CH又はCH₂=C（CH₃）
を、R²は炭素数 1～8の直鎖もしくは分岐のアルキル
基、又はシクロヘキシル基を表す。）

【化 2】



（式中、R³およびR⁴は、互いに同一でも異なってい
ても良く、炭素数 1～8の直鎖もしくは分岐のアルキル* 30
*基、又はシクロヘキシル基を表す。）

【化 3】

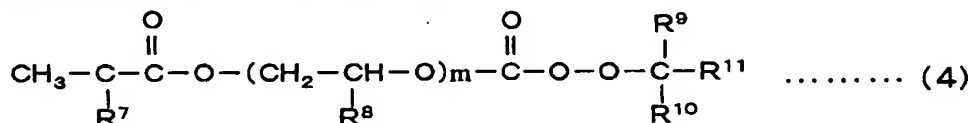


（式中、R⁵およびR⁶は、互いに同一でも異なってい
ても良く、炭素数 1～8の直鎖もしくは分岐のアルキル
基、又はシクロヘキシル基を表す。）

【請求項 2】 オレフィン系（共）重合体 100重量部
に、一般式（1）又は（2）又は（3）で表されるヘミ
アセタールエステル構造を持つ単量体を含む 1種以上の
ビニル系単量体 1～400重量部を加えて含浸させる第 30
1の工程と、前記ビニル系単量体含浸後のオレフィン系
（共）重合体からなる粒子の水性懸濁液に、下記一般式
（4）又は（5）で表される過酸化物結合含有単量体及
びラジカル重合開始剤を加えてオレフィン系（共）重合※

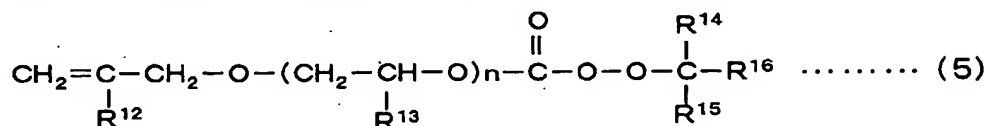
※体の粒子中に含浸させた後、前記ラジカル重合開始剤が
分解し、かつ前記過酸化物結合含有単量体の過酸化物結
合が実質的に分解しない条件下で、前記ビニル系単量体
と前記過酸化物結合含有単量体をオレフィン系（共）重
合体の粒子中で共重合させてグラフト化前駆体を得る第
2の工程と、前記グラフト化前駆体を前記過酸化物結合
含有単量体由来する過酸化物結合が分解する温度で溶
融下に混練してグラフト共重合体を調製する第 3の工程
とにより得ることのできる熱可塑性樹脂。

【化 4】



（式中、R⁷は水素原子又は炭素数 1～2のアルキル
基、R⁸は水素原子又はメチル基、R⁹及びR¹⁰はそ 40
れぞれ炭素数 1～4のアルキル基、R¹¹は炭素数 1～

【化 5】



（式中、R¹²は水素原子又は炭素数 1～4のアルキル
基、R¹³は水素原子又はメチル基、R¹⁴及びR¹⁵
はそれぞれ炭素数 1～4のアルキル基、R¹⁶は炭素数
1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェ 50

ニル基又は炭素数 3～12のシクロアルキル基を示す。
nは 0、1又は 2である。）

【請求項 3】 請求項 1又は 2に記載の熱可塑性樹脂を
含む成形体。

【請求項4】 極性材料との積層体である請求項3に記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂とその成形体に関する。より詳しくは、ポリアミド、ポリエステル等の極性樹脂、又は金属、或いはエチレン・酢酸ビニル共重合体のような極性ビニル系単量体とポリオレフィンとの共重合体との接着性、分散性に優れた熱可塑性樹脂及びその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン又はプロピレン系等のオレフィン系重合体は機械的物性や成形加工性に優れるため、各種成形品、フィルム用途に広く用いられている。ところがこれらの重合体を積層又はブレンド等の方法により他の極性樹脂や金属箔等と複合化して用いる場合、これらの材料との親和性が低いために接着性、分散性に問題があった。

【0003】これらの問題を解決するために、例えばエチレン系共重合体に極性ポリマーをブレンドしたもの（特開昭51-109943号公報）やエチレン系又はプロピレン系重合体に極性モノマーをラジカル重合開始剤であるジクミルペルオキシドを用いてグラフト化した変性物（特開平9-3137号公報）等が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、極性ポリマーをブレンドしたものでは、エチレン系重合体と極性ポリマーとの親和性が低いために、機械的強度が低くなりフィルム加工性が低下する。また、極性モノマーをラジカル重合開始剤でグラフト化したものは、極性モノマーのグラフト化率が低いために極性材料との親和性が不

十分であり、未反応のモノマー等が残存しやすいため成形性が悪い等の欠点があった。

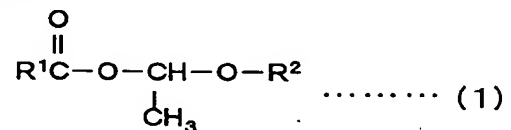
【0005】本発明は上記問題点を解決するためになされたものであって、その目的はオレフィン系重合体としての優れた機械的物性を維持しつつ、金属又は極性樹脂との良好な接着性、分散性を有する熱可塑性樹脂、及びその成形体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために、第1の発明は、オレフィン系（共）重合体セグメント30～99重量%と、下記一般式（1）又は（2）又は（3）で表されるヘミアセタールエステル構造を持つ単量体から形成された繰り返し単位構造とそれが熱分解したカルボン酸基を有する繰り返し単位構造とを有するビニル系（共）重合体セグメント1～70重量%とからなるグラフト共重合体を主成分とし、前記2つのセグメントのうち、一方のセグメントが他方のセグメントに粒径0.001～10μmで分散してなる多相構造型の熱可塑性樹脂であるところに特徴を有する。

【0007】

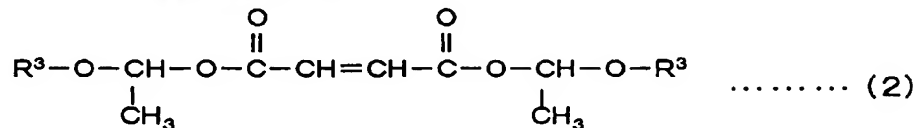
【化6】



（式中R¹はCH₂=CH又はCH₂=C（CH₃）を、R²は炭素数1～8の直鎖もしくは分岐のアルキル基、又はシクロヘキシル基を表す。）

【0008】

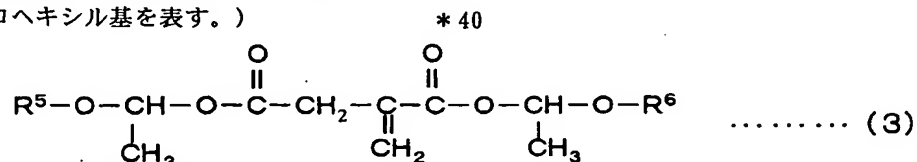
【化7】



（式中R³及びR⁴は、互いに同一であっても異なっても良く、炭素数1～8の直鎖もしくは分岐のアルキル基、又はシクロヘキシル基を表す。）

*【0009】

【化8】

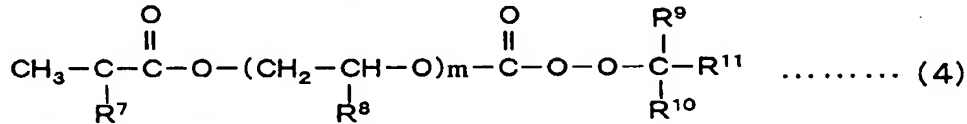


（式中R⁵およびR⁶は炭素数1～8の直鎖もしくは分岐のアルキル基、又はシクロヘキシル基を表す。）

【0010】第2の発明は、オレフィン系（共）重合体100重量部に、一般式（1）又は（2）又は（3）で表されるヘミアセタールエステル構造を持つ単量体を含

む1種以上のビニル系単量体1～400重量部を加えて含浸させる第1の工程と、前記ビニル系単量体含浸後のオレフィン系（共）重合体からなる粒子の水性懸濁液に、下記一般式（4）又は（5）で表される過酸化物結含有単量体及びラジカル重合開始剤を加えてオレフィ

ン系（共）重合体の粒子中に含浸させた後、前記ラジカル重合開始剤が分解し、かつ前記過酸化物結合含有単量体の過酸化物結合が実質的に分解しない条件下で、前記ビニル系単量体と前記過酸化物結合含有単量体をオレフィン系（共）重合体の粒子中で共重合させてグラフト化前駆体を得る第2の工程と、前記グラフト化前駆体を前*



（式中、 R^7 は水素原子又は炭素数 1～2 のアルキル基、 R^8 は水素原子又はメチル基、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基、 R^{11} は炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル※

* 記過酸化物結合含有単量体に由来する過酸化物結合が分解する温度で熔融下に混練してグラフト共重合体を調製する第3の工程とにより得ることのできる熱可塑性樹脂であるところに特徴を有する。

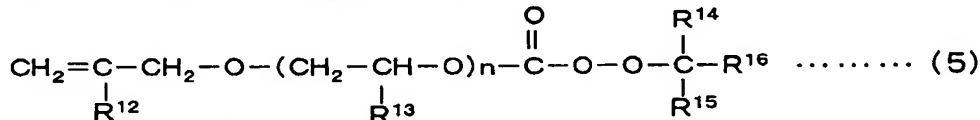
【0011】

【化9】

※基又は炭素数 3～12 のシクロアルキル基を示す。 m は 1 又は 2 である。）

【0012】

【化10】



（式中、 R^{12} は水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基、 R^{13} は水素原子又はメチル基、 R^{14} 及び R^{15} はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基、 R^{16} は炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数 3～12 のシクロアルキル基を示す。 n は 0、1 又は 2 である。）

【0013】第3の発明は、第1の発明ないし第2の発明のいずれかの熱可塑性樹脂を含む成形体であることを特徴とする。

【0014】第4の発明は、極性材料との積層体である第3の発明の成形体であることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の熱可塑性樹脂は、主として特定構造を有するグラフト共重合体からなる。前記グラフト共重合体は、オレフィン系（共）重合体セグメント（以下、Aセグメントと略記）と、ヘミアセタールエステル構造を持つ単量体から形成された繰り返し単位構造（構造単位 B_1 と以下略記）とそれが熱分解したカルボン酸基を有する繰り返し単位構造（構造単位 B_2 と以下略記）とを含むビニル系共重合体セグメント（以下、Bセグメントと略記）とからなる共重合体であり、熱可塑性樹脂は、前記2つのセグメントのうち、一方のセグメントにより形成された連続相中に他方のセグメントが粒子径 0.001～10 μm で微細に分散する多相構造を形成している。

【0016】Aセグメントの原料となるオレフィン系（共）重合体は、良好な機械的物性や成形加工性を有するオレフィン系（共）重合体であれば、いかなるものでも良い。例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン、1-オクテン等のオレフィンの単独重合体、又はこれらオレフィンの2種以上のランダムないし

ブロック共重合体、又はこれらオレフィンを主成分とし、これに酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等のビニル系単量体のうち少なくとも1種類を共重合させた共重合体が挙げられる。また前記重合体にはメタロセン触媒によって合成されたものも含まれる。

【0017】具体的には、例えば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテン-1ゴム、エチレン-プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン-1-ブテンブロック共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体の金属塩、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等を使用することができる。

【0018】本発明のBセグメントは構造単位 B_1 及び／又は構造単位 B_2 を含み、一般式（1）又は（2）又は（3）で表されるヘミアセタールエステル構造を持つ単量体を含む1種以上のビニル系単量体から構成される。前記一般式（1）から（3）で表されるビニル系単量体の中では、一般式（2）で表されるものの使用が最も好ましい。一般式（2）で表されるビニル系単量体は、構造的に親水性が最も高く、極性材料との接着性、分散性等を向上させる効果が大きいためである。

【0019】前記一般式（1）で表されるヘミアセタールエステル構造を持つ単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステルがある。このような単量体はいずれも加熱によりカルボン酸とビニルエーテルに解離するという特徴を有し、例えば、（メタ）アクリル酸エス

テルは、加熱により(メタ)アクリル酸とビニルエーテルに解離する。(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸1-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸1-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸1-n-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸1-iso-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸1-n-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸1-iso-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸1-sec-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸1-t-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸1-iso-アミロキシエチル、(メタ)アクリル酸1-t-アミロキシエチル、(メタ)アクリル酸1-シクロヘキシエチル、(メタ)アクリル酸1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル等が挙げられる。

【0020】また、前記一般式(2)で表されるヘミアセタールエステル構造を持つ単量体としては、例えば、マレイン酸エステル又はフマル酸エステルがある。これらは加熱によりマレイン酸又はフマル酸と、ビニルエーテルに解離するという特徴を有する。マレイン酸エステル又はフマル酸エステルの具体例としては、ビス(1-メトキシエチル)マレート、ビス(1-エトキシエチル)マレート、ビス(1-n-プロポキシエチル)マレート、ビス(1-iso-プロポキシエチル)マレート、ビス(1-n-ブトキシエチル)マレート、ビス(1-iso-ブトキシエチル)マレート、ビス(1-sec-ブトキシエチル)マレート、ビス(1-t-ブトキシエチル)マレート、ビス(1-iso-アミロキシエチル)マレート、ビス(1-t-アミロキシエチル)マレート、ビス(1-シクロヘキシエチル)マレート、ビス(1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル)マレート等のマレイン酸エステル、ビス(1-メトキシエチル)フマレート、ビス(1-エトキシエチル)フマレート、ビス(1-n-プロポキシエチル)フマレート、ビス(1-iso-プロポキシエチル)フマレート、ビス(1-n-ブトキシエチル)フマレート、ビス(1-iso-ブトキシエチル)フマレート、ビス(1-sec-ブトキシエチル)フマレート、ビス(1-t-ブトキシエチル)フマレート、ビス(1-iso-アミロキシエチル)フマレート、ビス(1-t-アミロキシエチル)フマレート、ビス(1-シクロヘキシエチル)フマレート、ビス(1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル)フマレート等のフマル酸エステルが挙げられる。

【0021】また、前記一般式(3)で表されるヘミアセタールエステル構造を持つ単量体としては、例えば、イタコン酸エステルがある。これらは加熱により、イタコン酸とビニルエーテルに解離するという特徴を有する。イタコン酸エステルの具体例としては、イタコン酸1-メトキシエチル、イタコン酸1-エトキシエチル、イタコン酸1-n-プロポキシエチル、イタコン酸1-iso-プロポキシエチル、イタコン酸1-n-ブトキ

シエチル、イタコン酸1-iso-ブトキシエチル、イタコン酸1-sec-ブトキシエチル、イタコン酸1-t-ブトキシエチル、イタコン酸1-iso-アミロキシエチル、イタコン酸1-t-アミロキシエチル、イタコン酸1-シクロヘキシエチル、イタコン酸1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル等が挙げられる。

【0022】一般式(1)から(3)で表されるビニル系単量体の中で、極性官能基を有するカルボン酸の導入率を高くするためには、格式中の、 R^2 、 R^3 及び/又は R^4 、 R^5 及び/又は R^6 が、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、2-エチルヘキシル基であるものの使用が好ましい。具体的には、(メタ)アクリル酸1-n-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸1-iso-プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸1-iso-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル、ビス(1-n-プロポキシエチル)マレート、ビス(1-iso-プロポキシエチル)マレート、ビス(1-n-ブトキシエチル)マレート、ビス(1-iso-ブトキシエチル)マレート、ビス(1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル)マレート、ビス(1-n-プロポキシエチル)フマレート、ビス(1-iso-プロポキシエチル)フマレート、ビス(1-n-ブトキシエチル)フマレート、ビス(1-iso-ブトキシエチル)フマレート、ビス(1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル)フマレート、イタコン酸1-n-プロポキシエチル、イタコン酸1-iso-プロポキシエチル、イタコン酸1-iso-ブトキシエチル、イタコン酸1-(2-エチルヘキシロキシ)エチルを好ましく用いることができる。

前記(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸又はフマル酸エステル、イタコン酸エステルは、不飽和カルボン酸と適当なビニルエーテルとを反応させることにより得ることができる。

【0023】Bセグメントは、前記一般式(1)又は(2)又は(3)で示されるヘミアセタール構造を持つ単量体に加えて、さらに下記に示すその他のビニル系単量体を共重合させたものであっても良い。

【0024】その他のビニル系単量体として、具体的には、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の、(メタ)アクリル酸と炭素数1~20のアルキルとの(メタ)アクリル酸エステル、又は酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリアルール酢酸ビニル等のビニルエステル類、又はアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコ

ン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体、又は(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル等の(メタ)アクリル酸アルキルアミノエステル系誘導体、又はアリルアミン、メタクリルアミン、N、N-ジメチルアクリルアミド等のアリルアミン系誘導体、又はスチレン等のビニル芳香族単量体、又はメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン等の核置換スチレン、又は α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン、又は(メタ)アクリロニトリル等を挙げることができる。

【0025】本発明における構造単位 B_1 に対する構造単位 B_2 の割合(B_2/B_1)は、通常 $99.9/0.1 \sim 1/99$ 、好ましくは $99.9/0.1 \sim 90/10$ である。構造単位 B_1 に対する構造単位 B_2 の割合が、 $1/99$ 未満或いは $99.9/0.1$ より大きい場合には、極性物質との分散性、接着性が悪くなる傾向がある。

【0026】ヘミアセタールエステルからビニルエーテルを解離させ、カルボン酸を生成させる方法としては、加熱しながら溶融混練する方法が好ましい。加熱する温度は、ヘミアセタールエステルがカルボン酸とビニルエーテルに解離する温度以上、熱可塑性樹脂の熱分解温度以下とすると良い。ヘミアセタールエステルがカルボン酸とビニルエーテルに解離する温度以上とは、カルボン酸エステルの構造や反応条件により異なるが、通常 70°C 以上、好ましくは 100°C 以上である。また、熱可塑性樹脂の熱分解温度以下とは、ポリオレフィン系(共)重合体の種類、ビニル系(共)重合体の種類によって異なるが、通常 350°C 以下、好ましくは 300°C 以下である。

【0027】主としてグラフト共重合体からなる熱可塑性樹脂が、後述するような好ましい多相構造を形成するために、本発明のAセグメントの数平均分子量は、通常 $5,000 \sim 1,000,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 500,000$ の範囲であることが望ましい。数平均重合度が $5,000$ 未満又は $1,000,000$ を超えると成形加工性が低下する傾向にある。また、Bセグメントの数平均分子量は、通常 $400 \sim 1,000,000$ 、好ましくは $1000 \sim 500,000$ の範囲であることが望ましい。数平均重合度が 400 未満であると、極性物質との相溶性が悪くなり、また数平均重合度が $1,000,000$ を超えると、溶融粘度が高く、成形性が低下する傾向にある。

【0028】本発明のグラフト共重合体中でAセグメントの占める割合は、通常 $30 \sim 99$ 重量%、好ましくは $40 \sim 95$ 重量%である。また、Bセグメントの本発明のグラフト共重合体中に占める割合は、通常 $1 \sim 70$ 重

量%、好ましくは $5 \sim 60$ 重量%である。Aセグメントの共重合体中に占める割合が 30 重量%未満ないしBセグメントの熱可塑性樹脂中に占める割合が 70 重量%以上であると、フィルム等の成形加工性が低下する傾向がある。逆に、Aセグメントの共重合体中に占める割合が 99 重量%を超える場合ないしBセグメントの熱可塑性樹脂中に占める割合が 1 重量%未満である場合には、極性物質との分散性が悪くなる傾向がある。

【0029】オレフィン系(共)重合体セグメントとビニル系共重合体セグメントとが化学的に結合した構造のグラフト共重合体としては、一般的なグラフト共重合体に加えて、ブロック・グラフト共重合体、そしてグラフト共重合体が2次元ないし3次元的に結合した共重合体を例示することができる。また、熱可塑性樹脂中には、オレフィン系(共)重合体やビニル系(共)重合体のようなホモポリマーを本発明の特徴を逸脱しない範囲で含んでいても良い。これは主として、共重合体を製造する工程で生成したものや未反応原料が残存したものであるが、物性改良の目的で添加調整したものも含まれる。

【0030】オレフィン系(共)重合体の熱可塑性樹脂中に占める割合は、通常 99% 以下であり、またビニル系(共)重合体の熱可塑性樹脂中に占める割合は、通常 70 重量%以下である。オレフィン系(共)重合体が 99% を超えると極性樹脂等に対する接着性が低下し、またビニル系(共)重合体が 70% を超えると成形加工性が低下する傾向にある。

【0031】本発明の熱可塑性樹脂において、AセグメントとBセグメントは、一方が他方に分散した多相構造を形成する。具体的には、一方のセグメントは、他方のセグメント中に粒径 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲で均一に分散していることが好ましい。このような多相構造型の熱可塑性樹脂では、Aセグメントに基づくオレフィン系(共)重合体の良好な機械的物性と、Bセグメントによるビニル系(共)重合体の極性物質に対する高い親和性との双方を、兼備させることができる。分散粒径が $0.001 \mu\text{m}$ よりも小さくなると、各セグメントに由来する特徴の発現が不十分となり、 $10 \mu\text{m}$ よりも大きくなると樹脂の均質性が損なわれて機械的物性等が低下する傾向にある。

【0032】本発明の熱可塑性樹脂を製造する方法は、一般に知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法でもよいが、最も好ましいのは、下記に示すグラフト化前駆体を溶融・混練してグラフト共重合体を得る方法である。なぜなら、グラフト効率が高く、熱による二次的凝集が起こらないため、性能の発現がより効果的であり、かつ製造方法が簡便であるためである。

【0033】以下、グラフト化前駆体の合成法、及びこれを溶融混練して本発明のグラフト共重合体を得る方法について、具体的に供述する。まず、第1の工程とし

て、オレフィン系（共）重合体100重量部に、一般式（1）又は（2）又は（3）で表されるヘミアセタールエステル構造を持つ単量体を含む1種以上のビニル系単量体1～400重量部を加えて含浸させる。続いて、第2の工程として、前記ビニル系単量体を含浸後のオレフィン系（共）重合体からなる粒子の水性懸濁液に、一般式（4）又は（5）で表される過酸化物結合含有単量体の1種以上の混合物及びラジカル重合開始剤を加え、オレフィン系（共）重合体の粒子中に含浸させて、前記ラジカル重合開始剤が分解し、かつ前記過酸化物結合含有単量体の過酸化物結合が実質的に分解しない条件下で該粒子中で共重合させ、グラフト化前駆体を得る。この第2の工程において、前記過酸化物結合含有単量体及びラジカル重合開始剤を前記オレフィン系（共）重合体の粒子中に含浸させるには、例えば、前記ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件下で水性懸濁液を加熱すると良い。また、前記ラジカル重合開始剤が分解し、かつ前記過酸化物結合含有単量体の過酸化物結合が実質的に分解しない条件下でこれらを該粒子中で共重合させる方法としては、例えば、適当な温度に水性懸濁液を加熱する方法等が有用である。また、この第2の工程において、過酸化物結合含有単量体の添加量は、ビニル単量体100重量部に対して0.1～20重量部、ラジカル重合開始剤の添加量は、ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01～5重量部の範囲とすることが適当である。この工程で使用するラジカル重合開始剤としては、10時間の半減期を得るための分解温度が40～90℃であるものが好ましい。引き続き、第3の工程として、前記グラフト化前駆体を、前記過酸化物結合含有単量体に由来する過酸化物結合が分解する温度で溶融下に混練して、グラフト共重合体を得る。この第3の工程においては、グラフト化前駆体中にオレフィン系（共）重合体又はビニル系（共）重合体を混合し溶融・混練しても良い。

【0034】前記第3の工程において、グラフト化前駆体を溶融・混練する温度は、150～350℃であることが望ましい。上記温度が150℃未満の場合、溶融が不完全であったり、また溶融粘度が高くて混合が不十分となり、成形物に相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。また350℃を超えると、混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こり易くなり好ましくない。

【0035】溶融・混合する方法としては、既知の方法を使用でき、例えば、バンパーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機により行うことができる。更に本発明の熱可塑性樹脂には、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、金属粉、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤、カーボンブラック等の添

加剤、他のポリオレフィン系樹脂、芳香族ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリフェニレンスルファイド等のエンジニアリングプラスチック、ポリスチレン、ABS、ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂等を添加しても差し支えない。

【0036】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂及びその成形体は、（極性）官能基を有するので、金属又は極性樹脂との分散性（相溶性）、接着性に優れている。したがって、例えばラミネートフィルム等の積層体としての用途に好適である。また、樹脂中に過度の低分子量物質が含まれたり、マクロな相分離を起こしたりすることもないため、良好な機械的物性が維持されている。更に、フィルム等への成形加工性にも優れている。

【0037】

【実施例】以下、実施例及び比較例をあげて、本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明は下記の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。なお、以下の実施例及び比較例の評価結果等については、表1から表3に示した。各表中の略号は次の物質を表す。

LDPE：ポリエチレン（商品名：スミカセンG401、住友化学（株）社製、数平均分子量：26,000）

PP：ポリプロピレン（商品名：JアロマーPM671A、日本ポリオレフィン（株）社製、数平均分子量：59,000）

EEA：エチレン-アクリル酸エチル共重合体（商品名：NUC6570、日本ユニカー（株）社製、数平均分子量：23,000）

St：スチレン

MMA：メタクリル酸メチル

MANnP：ビス（1-n-プロポキシエチル）マレート

AAnBu：アクリル酸1-n-ブトキシエチル

MAtBu：メタクリル酸1-t-ブトキシエチル

MAN：マレイン酸

MAH：無水マレイン酸

AA：アクリル酸

【0038】 実施例1

【熱可塑性樹脂の調製】容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、ポリエチレン700g、スチレン180g、ビス（1-n-プロポキシエチル）マレート100gを入れ、50～60℃に加熱し、単量体をポリエチレン中に含浸させた。単量体がポリエチレン中に90重量%以上含浸したら、そこへ純水2500g及びポリビニルアルコール2.5gを溶解後添加した。次に、オートクレーブの温度を80℃に上げ、ラジカル重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド1.5g、有機過酸

化物結合含有単量体として α -ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート4gをスチレン20g中に溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入・攪はんした。

【0039】オートクレーブの温度を80℃に保ち、その温度で4時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体中のスチレン/ビス(1-n-プロポキシエチル)マレート/マレイン酸重合体をトルエンで抽出し、ゲルパーミューションクロマトグラフにより数平均分子量を測定したところ、数平均分子量40,000であった。

【0040】次いで、このグラフト化前駆体をラボプラストミル軸押出機(株)東洋精機製作所製)で200℃にて押出混練し、グラフト化、脱ビニルエーテル反応させることにより、酸基を含有する熱可塑性樹脂を得た。これを熱分解ガスクロマトグラフによって分析したところ、ポリエチレン:スチレン:ビス(1-n-プロポキシエチル)マレート:マレイン酸の重量比は、74:20:1:5であった。この熱可塑性樹脂のグラフト効率をソックスレイ抽出法によって測定したところ、スチレン/ビス(1-n-プロポキシエチル)マレート/マレイン酸重合体セグメントのグラフト効率は50重量%であった。

【0041】この熱可塑性樹脂を走査型電子顕微鏡「J EOL JSM T300」(日本電子(株)製)により観察したところ、粒子径0.3~0.4 μ mの真球状樹脂が均一に分散した多相構造型の熱可塑性樹脂であった。

【0042】[フィルム成形加工性]上記により調製した熱可塑性樹脂を、先端にTダイを取り付けたラボプラス

トミル軸押出機で200℃にて押し出して厚さ100 μ mのフィルムを作成し、フィルムの成形加工性を観察した。尚、判定は以下の基準で行った。

○:スムーズにフィルム作成が可能である。

△:フィルム厚にややバラツキがある。

×:フィルム厚の制御が不能又はフィルム作成が不能である。

【0043】[接着強度]プレス板上に、まず厚さ100 μ mのアルミ板を置き、その上に厚さ100 μ mの熱可塑性樹脂のフィルムを置き、さらにその上に厚さ100 μ mのアルミ板を重ねた。プレス板で挟んだまま210℃のホットプレスの中にいれ、約3分予熱を行った後、100Kg/cm²に昇圧し、2分間加圧加熱した。脱圧後、プレス板をプレス機から取りだし、5℃に保たれた冷却プレスに移し、100Kg/cm²で5分間加圧冷却を行った後、脱圧し、試料を取り出した。上記操作で得られたアルミ積層板を25mm幅の短冊に切り取り、JIS K6854に準じて300mm/分の速度でT剥離試験を行い接着強度を測定したところ、35Kg/25mmであった。

【0044】 実施例2~10

オレフィン系(共)重合体セグメントとなるオレフィン系(共)重合体及びビニル系単量体の種類を表1~2に示したように変えた他は、実施例1に準じて熱可塑性樹脂を得た。また、実施例1と同様の方法でグラフト効率、粒子径の範囲、接着強度及びフィルム成形加工性を測定し、その結果を表1~2に示した。

【0045】

[表1]

実施例		1	2	3
オレフィン系 (共)重合体 セグメント	モノマー種類	LDPE	PP	LDPE
	仕込(WT%)	(70)	(90)	(50)
	分析値(WT%)	(74)	(91)	(56)
	数平均分子量	26,000	59,000	26,000
ビニル系 (共)重合体 セグメント	モノマー種類	St:MANnP:MAN	St:MANnP:MAN	MMA:AA _n Bu:AA
	仕込(WT%)	(20:10:0)	(5:5:0)	(30:20:0)
	分析値(WT%)	(20:1:5)	(5:1:3)	(34:1:9)
	割合(wt%)	26	9	44
	数平均分子量	40,000	40,000	100,000
グラフト効率(WT%)		50	90	45
粒子径の範囲(μm)		0.3~0.4	0.3~0.4	0.3~0.4
接着強度(Kgf/25mm)		35	20	40
フィルム成形加工性		○	○	○

【0046】

【表2】

実施例		4	5	6
オレフィン系 (共)重合体 セグメント	モノマー種類	EEA	EEA	PP
	仕込(WT%)	(40)	(35)	(96)
	分析値(WT%)	(45)	(39)	(96)
	数平均分子量	23,000	23,000	59,000
ビニル系 (共)重合体 セグメント	モノマー種類	MMA:MAtBu:MAN	St:MANnP:MAN	St:MAtBu:MAN
	仕込(WT%)	(40:20:0)	(40:25:0)	(2:2:0)
	分析値(WT%)	(45:1:9)	(45:1:15)	(2:1:1)
	割合(vt%)	55	61	4
	数平均分子量	65,000	40,000	40,000
グラフト効率(WT%)		45	50	95
粒子径の範囲(μm)		0.3~0.4	0.3~0.4	0.3~0.4
接着強度(Kgf/25mm)		40	43	15
フィルム成形加工性		○	△	○

【0047】 比較例 1

実施例 1 のビス (1-n-プロポキシエチル) マレート 30
を無水マレイン酸に変更した以外は、実施例 1 の方法に
準じて熱可塑性樹脂を得た。また、実施例 1 と同様の方

法でグラフト効率、粒子径の範囲、接着強度及びフィル
ム成形加工性を測定し、その結果を表 3 に示した。

【0048】

【表 3】

比較例		1	2
オレフィン系 (共)重合体 セグメント	ポリマー種類	LDPE	LDPE
	仕込(WT%)	(70)	(70)
	分析値(WT%)	(78)	(75)
	数平均分子量	26,000	26,000
ビニル系 (共)重合体 セグメント	モノマー種類	St:MAH	St:MANnP:MAH
	仕込(WT%)	(20:10)	(20:10:0)
	分析値(WT%)	(22:0)	(20:0:5)
	割合(wt%)	22	25
	数平均分子量	83,000	40,000
グラフト効率(WT%)		50	0
粒子径の範囲(μm)		0.3~0.4	20~100
接着強度(Kgf/25mm)		3	25
フィルム成形加工性		○	×

【0049】 比較例2

実施例1のト-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートを用いない以外は、実施例1の方法に準じて熱可塑性樹脂を得た。また、実施例1と同様の方法でグラフト効率、粒子径の範囲、接着強度及びフィルム成形加工性を測定し、その結果を表3に示した。

【0050】 比較例3

[酸変性ポリエチレンの製造]容積20リットルのステンレス製オートクレーブに、実施例1と同じポリエチレン900g、トルエン6000gを入れ、160℃で溶解

のトルエン溶液(ジクミルペルオキシド1g、トルエン100g)を4時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに1時間反応させた後、室温まで冷却し、ポリマーを析出させ濾過してポリマーを回収した。このポリマーを実施例1と同じ方法でフィルム化しようとしたが、未反応のアクリル酸が発泡し成形が困難であった。

【0051】実施例1~6と比較例1~2とを比較すると接着強度に差があり、本発明の熱可塑性樹脂は従来のものと比較して、アルミ板との接着性に優れていることは明らかである。また比較例3より、通常のラジカル重合開始剤を用いてグラフト化した物は、成形性が悪いことが明らかである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA14 AA77 AC08 AF58 AH19
BB06 BC01
4F100 AK03A AK03J AK80A AL01A
AR00B BA02 JA20A JB16A
JG10B JL01 JL11 YY00A
4J026 AA11 AA12 AA13 AA38 AA43
AA45 AC01 AC04 AC07 AC16
AC32 BA05 BA06 BA08 BA19
BA20 BA24 BA27 BA29 BA30
BA31 BA36 BA39 BB01 BB02
CA10 DA17 EA03 EA08 GA01
HA06 HA11 HA12 HB06 HB11
HB12 HB23